

308383

7

?s pn=(jp 56034796 or jp 81034796) or an=81jp-034796
1 PN=JP 56034796
0 PN=JP 81034796
0 AN=81JP-034796
S10 1 PN=(JP 56034796 OR JP 81034796) OR AN=81JP-034796
?t 10/7

10/7/1
DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003160701

WPI Acc No: 81-21240D/198112

Antiwear additives for water-based hydraulic fluids - including mixts.
contg. dihydrocarbyl dithiophosphate cpds.

Patent Assignee: MOBIL OIL CORP (MOBI)

Inventor: ANDRESS H J; DAVIS R H; LAW D A

Number of Countries: 012 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
US 4253975	A	19810303					198112 B
EP 24848	A	19810311					198112
JP 56034796	A	19810407	JP 80116031	A	19800825		198121
FI 8002670	A	19810430					198122
ZA 8004871	A	19810618					198139
EP 24848	B	19830223					198309
DE 3062131	G	19830331					198314
CA 1157457	A	19831122					198351
JP 87054158	B	19871113					198749

Priority Applications (No Type Date): US 7970280 A 19790827

Cited Patents: FR 1489641; FR 2071981; FR 2364266; FR 2429830; GB 1068506;
GB 1332826; GB 2024855; NL 6611540

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------	-------	-------------	--------

EP 24848	A	E					
----------	---	---	--	--	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE

EP 24848	B	E					
----------	---	---	--	--	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE

Abstract (Basic): US 4253975 A

New prods. comprise (1) a mixt. comprising a dihydrocarbyl dithiophosphate (I) and an OH-contg. 2-100C alkylamine or the reaction prod. made by reacting a R-substd. succinic anhydride or acid (where R is alkenyl derived from a mixt. of 16-28C olefins) with (A) an OH-contg. 2-100C alkylamine or (B) a cpd. of formula $O_9'N(CH_2CH_2O)_xH$ or $RR'N(CH_2CH_2CH_2O)_xH$ (where R and R' are 8-18C hydrocarbyl or R' is $(CH_2CH_2O)_yH$; x is 2-50; y is not defined); (2) the reaction prod. of (B) reacted with polyethylene glycol; (3) the mixt. of (1) plus 0.5-15 wt.% of a 2-10C monocarboxylic acid; (4) the mixt. of (1) or (2) plus a

rosin soap.

The (I)-contg. prods. are useful as antiwear additives for water-based hydraulic fluids.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭56—34796

⑤ Int. Cl.³
C 10 M 3/42
3/30

識別記号

庁内整理番号
2115—4H
2115—4H

④公開 昭和56年(1981)4月7日
発明の数 1
審査請求 未請求
(全 5 頁)

⑥ジチオフオスフェート含有水性潤滑剤

⑦特 願 昭55—116031

⑧出 願 昭55(1980)8月25日

優先権主張 ⑨1979年8月27日⑩米国(US)

⑪S. N. 070280

⑫發明者 デレク・アルワイン・ロー
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州ピットマン・コロンビア・
アベニュー-508

⑫發明者 ロバート・ホール・デイビス
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州ピットマン・エール・アベ

ニュー-517

⑬發明者 ハリー・ジョン・アンドレス・
ジュニア
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州ウエノナー・イースト・エ
ルム・ストリート501

⑭出願人 モービル・オイル・コーポレー
ション
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク市イースト・フォ
ーティセカンド・ストリート15
0

⑮代理 人 弁理士 曾我道照

明細書

1. 発明の名稱

ジチオフオスフェート含有水性潤滑剤

2. 特許請求の範囲

- 1. (1)ジヒドロカルビルジチオフオスフェート
及び(2)複数原子数が1～20個のオレフィン
から製造されたアルケニル基を有するアル
ケニルコハク酸またはその無水物ヒドロキ
シアミンとの反応生成物を含む水性潤滑剤。
- 2. 前記ヒドロキシアミンがヒドロキシ酸無
水アルキルアミンである特許請求の範囲第1
項記載の潤滑剤。
- 3. 前記ヒドロキシアミンがトリエタノールア
ミンである特許請求の範囲第2項記載の潤滑
剤。

- 4. 前記ヒドロキシアミンが下記の式、
$$R-N-R'$$

(上式中 R は C_1 ～ C_{11} の飽和水素基で、R' は
 $-(C_2H_4O)_xR$ または $-(C_2H_4O)_xH$ で、R' は R
または R' で、x は 0～5 のある) を有する

ヒドロキシポリエーテルアミンである特許請
求の範囲第3項記載の潤滑剤。

- 5. 前記ヒドロキシポリエーテルアミンが C_{11}
～ C_{12} 番ノアミンの飽和エチレン有加物であ
る特許請求の範囲第3項記載の潤滑剤。
- 6. ポリアルキレンジリコールが丁ルケニルコ
ヘク酸またはその無水物及びヒドロキシアミ
ンと反応している特許請求の範囲第4項記載
または第5項記載の潤滑剤。
- 7. 前記ポリアルキレンジリコールがホリエチ
レンジリコールである特許請求の範囲第5項
記載の潤滑剤。
- 8. 前記ジチオフオスフェートである特許請
求の範囲第6項記載の潤滑剤。
- 9. 前記ジチオフオスフェートが藍銅ジアツル
ジチオフオスフェートである特許請求の範囲
第7項記載の潤滑剤。
- 10. ロジン石けんを含む特許請求の範囲第8
項のいずれかに記載の潤滑剤。

J 発明の詳細な説明

本発明は改良された耐摩耗性を有する水性潤滑剤に関するものである。

耐摩耗性の改良された作動液及び潤滑剤に対する需要は常に存在する。実例で耐久性があるために水性作動液に対する需要もあり、水性作動液はそれ自体比較的多量の水を含有するので作動液に水が混入しても一般に大きな影響はない。これに対して、油母体作動液は密封剤または摩耗した部分からの漏出あるいは潤滑による水の混入によつてしばしば機能が影響を受ける。しかしながら、水性作動液は現在までのところ一般に耐摩耗性が劣り、良好な耐摩耗剤は、これらの水性作動液、特に母体ペタルとして完全に水を母体とするものは添加することができなかつた。

ジオフオスフェートは米特許第4,104,839号、第4,094,600号及び第2,872,943号に開示されている様に多種の潤滑母体潤滑剤に使用されてきた。しかしながら、これらは水に不溶性

であるので、水性潤滑剤及び水性作動液には使用することができなかつた。ジオフオスフェートを水中に分散させるために従来の界面活性剤と組合せて使用しても困難が生じる。すなわち、分散性が得られたとしても、一般にジオフオスフェートの耐摩耗性が失われてしまうのである。従つてジオフオスフェートの貴重な耐摩耗性を保持することができる分散剤の開発が望まれていた。

本発明者はアルケニルコハク酸無水物とある種のヒドロキシアミン化合物との反応生成物はジオフオスフェートを水性潤滑剤として「潤滑剤」という用語は潤滑の目的に使用する被体及び作動液の両方を意味する)中に分散させることができると分教剤であることを発見した。

分散剤

本発明による分散剤はC₁₂～C₁₈アルケニルコハク酸またはその無水物とヒドロキシアミンとの反応生成物から成る。アミンはトリアルカノールアミン、たとえばトリエタノールアミ

ンまたはトリイソプロパノールアミン(前者の方が好み)のような單純なヒドロキシ酸アルキルアミンあるいはヒドロキシボリエーテルアミンでも良い。一般に、ヒドロキシアミンは、單純な無アミンまたはヒドロキシボリエーテルアミン(たとえばトリエタノールアミン)を有する。

前記ヒドロキシボリエーテルアミンは炭素原子数が3～10個のアルキル基を有する無アミンまたはアルキルアミンの酸化アルキレン付加物である。これらの物質は下記の一般式、R-N(R')_xH

(RはC₁～C₁₀の酸化水素基で、R'は-(C₂H₅)₂O)Hまたは-(C₂H₅O)₂Hで、R"はRまたはR'で、xは3～10である)を有する。

これらの付加物は酸化エチレンまたは酸化ブロビレンをその所要する無アミンまたはアルキルアミンと反応させることによつて得られる。ポリオキシアルキレンは従つて使用した酸化アルキレンに依存した組成を有する。すなわち、ポリオ

キシエチレン酸-(CH₂CH₂O)_xHまたはポリオキシブロビレング酸-[CH₂CH(CH₂O)_xH]のいずれかである。ポリオキシアルキレン酸の链長はアミンと反応させる酸化アルキレンの量によつて変えることができ、酸化アルキレンの量が多いほど長い链長となる。この種の付加物は市販されており、たとえば天然源から調製されたアミンの“Ethobase”(商標)付加物、たとえば大豆アミン(ソイアミン)のポリオキシエチレン付加物がある。“Ethobase E-15”はこの種の好みの物質である。

ヒドロキシアミンと反応させるアルケニルコハク酸またはその無水物は従来の手順に従つて無水マレイン酸をC₁₂～C₁₈オレフィンと反応させることによつて調製される。一般にオレフィンは無水マレイン酸(またはマレイン酸)と110～250℃の温度で反応し、オレフィンの量は無水マレイン酸反応剤と少くとも化学量的(等しいか、必要に応じてオレフィンが過剰に存在しても良い)。

無水マレイン酸と反応させるのに好ましいオレフィンはオレフィンのオリゴ異合反応の座留分であり、下記の組成を有する。

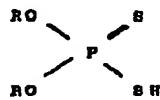
表 7

オレフィン成分	重量%
C ₁₄	3 以下
C ₁₅	5-15
C ₁₆	42-50
C ₁₇	30-38
C ₁₈	6-12
C ₁₉	1-3
C ₂₀	3 以下

試験実験によるオレフィンの組成の分析	
ビニルオレフィン	28-59
枝分かれしたオレフィン	30-80
内鎖と重結合を有するオレフィン	24-63

ヒドロキシブテンは無水アルケニルコハク酸と100~300℃、好ましくは150~250℃で所定する反応生成物が得られるのに充分な時間、

スフェートは金属含有化合物または金属を含有しない(灰分の無い)ジテオオスマスフェートのいずれかである。両方とも下記の式。



(上式中RはC₁~C₁₀のアルキル基である)を有するジテオ磷酸から構成される。

これらの酸は一般にアルコールと五酸化リンとの反応(アルコール+モル:五酸化リン+モル)によって得られる。この目的に使用される五酸化リンは一般にヨウ素~3の重数%のリン及び70~75重数%の硫黄を含有し、130~140℃の範囲の融点を有する。

五酸化リンとアルコールとの間の反応は一般に20~120℃で1~10時間行われる。

アルコールは好ましくは異ノアルコールで、直鎖または枝分かれしたアルコールのいずれでも良い。適当な直鎖アルコールはエーテル、ローラクタール、ローデシルまたはロードテシル

通常3~5時間反応される。反応の時間及び温度は臨界的でなく、選択する反応剤に依存する。

無水物及びヒドロキシブテンの相対的量比は生成物の性質を左右するが、臨界的ではない。一般に好ましい反応混合物は無水物の反応を完全にするために無水物1モル当たりヒドロキシブテン2モルである。

必要に応じて、ポリアルキレンタリコールをヒドロキシブテン及び無水アルケニルコハク酸の反応混合物に加えても良い。適当なタリコールはポリエチレンタリコール及びポリブロビレンタリコールであり、分子量は約400~1000、好ましくは800~1000である。タリコールの量は通常少量であり、通常モルに当てて無水物の量の2~3モルである。反応時間及び温度についてはタリコールを使用しない場合と同じである。

耐摩耗剤

本発明の潤滑剤に使用される耐摩耗剤はジテオオスマスフェートである。これらのジテオオスマ

スフェートである。適当な枝分かれしたアルコールの例としては純アルコールのメチル-2またはエチル-1個鎖を有するもの、たとえばヨーメチル-1-ベンゾノール、ヨーメチル-1-ヘキサノール及びヨーメチル-1-オクタノールがある。他に使用し得るアルコールとしてはオレフィンオリゴマーから製造されたアルコールまたはオキソ法によつて製造されたアルコールがある。価格及びその使用に及ぼす他のフリクターが望ましいものであれば、アルコールの混合物も使用し得る。

ジテオ磷酸は有機硫基または無機硫基のいずれと反応させても望ましい耐摩耗剤を生成する。アミン、アンモニアまたは置換アンモニウム化合物などの非金属性酸との反応は灰分の無いジテオオスマスフェートを生成し、この方がかしほば好ましい場合もある。金属酸化物または金属水酸化物などの金属含有無機硫基との反応は灰分を有するジテオオスマスフェートを生成するが、その特性が充分に利点をもたらすものであ

れはこの方が好ましい。

通常使用される金属は周期律表第1及び第2族のもの、すなわちアルカリ金属（通常ナトリウムまたはカリウム）、アルカリ土類金属（通常マグネシウムまたはカルシウム）及び第3族の遷移金属（通常亜鉛）などである。これらの金属のうち亜鉛が好ましい。金属はジチオ鋼酸との反応には一般に酸化物または水酸化物の形態で使用される。

ジチオ鋼酸と塩基との反応は一般に70～130℃の温度で行われ、通常1～2時間以内で完了する。

あるいはジチオ鋼酸は他のビニルブチルエーテルなどの物質と付加反応させて灰分の無いジオフオスマスフェートを生成しても良い。

潤滑剤

本発明の分散剤はジオフオスマスフェートをその貴重な耐摩耗性を損なうことなく水中に良好に分散させることができる。このため潤滑剤は完全に水性物質でも良い。このタイプの潤滑剤、

特に作動油は良好な耐久性が望まれる場合には特に有用である。

この種の水性潤滑剤は潤滑剤の特性を改良するために他の成分も含有していて良い。たとえば分散特性を改良するために、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ベンチル酸、オクチル酸及びデカン酸などのモノカルボン酸を少量使用しても良い。この量はまでの量、好ましくは1～15重量%が適當である。存在させた方が好ましい他の添加剤にはロジン石けんがある。ロジン石けんはロジン酸の金属塩である。ロジン酸は一般に木材バルブの製造工場から販売される防腐剤である。これらは市販されており、代表的にはタル油から調製され、オレイン酸、リノール酸及びアビエチン酸の混合物を含む。アルカリ金属は特にカリウム塩が好ましい。セノカルボン酸及びロジン石けんは一般に室温またはわずかに高められた温度、たとえば35～40℃で加えられる。ロジン石けんの使用量は一般に組成物の約0.1～5重量%、好ましくは0.1～3重量

12

である。

本発明の分散剤は他の飲料及び合成油などのベヒタルを含有する潤滑剤について使用しても良い。特に興味のある合成油の例としてはオリゴリコール及び合成了テルエステル、たとえば一級のアルコールとジカルボン酸とから得られるものまたはベンタエリスリトールとセノカルボン酸とから得られるボリオールがある。多くの合成了テルエステルは混合アルコールまたはカルボン酸を有する。一般的な例としては、ヨーエチルヘキシルセバケート、トリメチロールプロパントリオクタノエート、及び特にウナリエリアン酸、イソクマリエリアン酸、カブロシ酸、カブリル酸、ペラルゴン酸またはカブリル酸のベンタエリスリトールエステルがある。特に興味のあるものは市販のウナリエリアン酸（イソクマリエリアン酸を含む）及びペラルゴン酸の等モル量の混合ベンタエリスリトールエステルである。

使用し得る他の油の例としては軽油または鉱油の酸化した油がある。これらは石油の存在

下で空気で処理するか又は油を空気とともに撹すことによつて酸化したものでも良い。さらに、米国特許第3,033,929号に開示されているようにP₂O₅で処理することによつてさらに酸化したものまたは酸化したものでも良い。

潤滑剤中に使用する分散剤の量は一般に組成物全量の1～10%である。ジオフオスマスフェートの量は一般に組成物全量の0.1～1.0%、好ましくは1～5%である。しかしながら、分散剤、ジオフオスマスフェート及び他の成分の濃縮液を調製し、この濃縮液を必要に応じて水で希釈して使用しても良い。これらの濃縮液は当然のことながらさらに多くの他の成分を含んでいても良い。油母体ベヒタルを含有する潤滑剤は当然のことながら適当な乳化剤を接着して水で乳化してエマルジョン型潤滑剤を生成しても良い。

本発明は下記の実験例によつてさらに詳しく説明される。これらの実験例において、全ての量及びパーセントは重量で表わす。

13

これらの実験で使用したテストはビックメイローラ C ポンプテスト (Vickers 10FC Pump Test) で、ASTM D8-63 に記載されており
条件は下記の様であつた。

ポンプ圧力 : 33.3 kPa
ポンプリング : 0.4 8/秒
RPM : 1300
フィルター : 10ミクロン
操作温度 : 25°C

例 7～9 で使用した分散剤 (分散剤 A) は下記の様に調製した。C₁₀～C₁₂アルケニルコハク酸無水物 (前述のようにオレフィン混合物を使用して調製) 400 部 (1.2 モル)、ポリオキシエチレンソイアミン ("Ethoxeen 8/15" 商標) 1300 部 (2.7 モル) 及び分子量が 400 のポリエチレンジリコール 80 部 (0.3 モル) の混合物を 25°C で 3～4 時間攪拌して最終生成物を得た。ポリオキシエチレンソイアミンは、大豆油を加水分解し、その加水分解生成物を酸化し、その酸から C₁₀～C₁₂ 鎌ノアミンを生

特許 56-34796 (5)

成し、そのアミンをしかる酸化エチレンヨードと反応させて最終的にエトキシ化アミンとし得られた。

例 1～4

これらはジテオオオスフェートが水溶液作動液に溶解せずに使用できないことを示す比較例である。

潤滑剤調製物は下記の様に調製した。

表 2

例 番号	重合ジアルキ ジテオオオス フェート	イソブチルジテオ ジテオオオス フェート	トリエチノール アミン	カブリ ル量
1	100	—	—	—
2	—	100	—	—
3	—	10	30	15 43
4	10	—	30	15 45

これらの調製物を水で希釈して 25°C 水溶液 (25% 溶液、150 水) を調製しようとしたところ、ジテオオオスフェートは水に溶解せずテストするまでもなかつた。

例 5 及び 6

14

これらは従来のスルファン酸ナトリウム乳化剤を含有する可溶性切削油はジテオオオスフェートを添加することによつて良好に活性化できないことを示す比較例である。

下記の表 3 に示した調製物を水で 25°C に希釈して (25% 溶液、150 水) 、ビックメイローラ C ポンプテストで試験したところ、下記のような結果を得られた。

表 3

例 番号	重合ジアルキ ジテオオオス フェート	使用油*	試 験 時 間 (hrs)	摩耗速度 (mm ² /回転)
3	—	100	300	37
4	30	80	14	37**

* スルファン酸ナトリウム乳化剤含有油溶化可溶性切削油

** 摩耗速度が高過ぎるのでテストが中止された。

これらの結果は、従来のスルファン酸ナトリウム乳化剤を含有する可溶性切削油の性能は重合ジテオオオスフェートを添加することによつ

て劣化することを示している。

例 7～9

これらの例は本発明による分散剤の効果を示している。

下記の表 4 に示した調製物を水で 25°C に希釈して (25% 溶液、150 水) 、ビックメイローラ C ポンプテストで試験したところ、下記の様な結果を得られた。

表 4

例 番号	分散剤 A	ロジン 石けん	重合ジアルキ ジテオオオス フェート	区分のない ジテオオオス フェート*	試 験 時 間 (hrs)	摩耗 速度 (mm ² / 時間)
7	93	—	—	—	110	38**
8	94	+	30	—	300	13
9	94	+	—	30	300	8

* イソブチルジテオジテオのヒニルブチルエーテル付加物

** 摩耗速度が高過ぎるのでテストは中止した。

上記結果は本発明による分散剤が非常に有効であることを示している。

15